

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年3月4日 (04.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/018850 A1

- (51) 国際特許分類: F01N 3/08, 3/02, 3/24
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010751
(22) 国際出願日: 2003年8月26日 (26.08.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2002-244502 2002年8月26日 (26.08.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社日立製作所 (HITACHI, LTD.) [JP/JP]; 〒101-8010 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地 Tokyo (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上川 将行 (KAMIKAWA, Masayuki) [JP/JP]; 〒319-1221 茨城県日立市大みか町七丁目2番1号 株式会社日立製作所 電力・電機開発研究所内 Ibaraki (JP). 飯塚

秀宏 (HIZUKA, Hidehiro) [JP/JP]; 〒319-1221 茨城県日立市大みか町七丁目2番1号 株式会社日立製作所 電力・電機開発研究所内 Ibaraki (JP). 金枝 雅人 (KANEEDA, Masato) [JP/JP]; 〒319-1221 茨城県日立市大みか町七丁目2番1号 株式会社日立製作所 電力・電機開発研究所内 Ibaraki (JP). 東山 和寿 (HIGASHIYAMA, Kazutoshi) [JP/JP]; 〒319-1221 茨城県日立市大みか町七丁目2番1号 株式会社日立製作所 電力・電機開発研究所内 Ibaraki (JP). 北原 雄一 (KITAHARA, Yuichi) [JP/JP]; 〒312-8503 茨城県ひたちなか市高場2520番地 株式会社日立製作所 オートモティブシステムグループ内 Ibaraki (JP). 黒田 修 (KURODA, Osamu) [JP/JP]; 〒312-8503 茨城県ひたちなか市高場2520番地 株式会社日立製作所 オートモティブシステムグループ内 Ibaraki (JP).

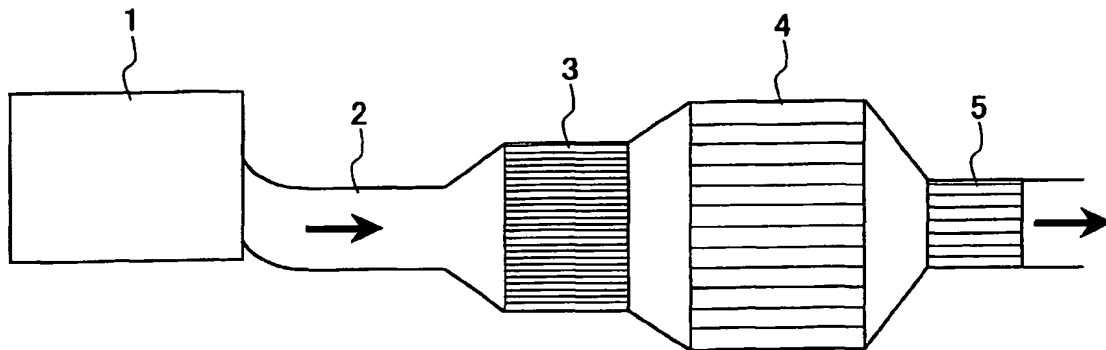
(74) 代理人: 平木 祐輔 (HIRAKI, Yusuke); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門一丁目17番1号 虎ノ門5森ビル3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

[続葉有]

(54) Title: APPARATUS AND METHOD FOR CLARIFYING EXHAUST GAS OF DIESEL ENGINE

(54) 発明の名称: ディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置および排気ガス浄化方法



(57) Abstract: An apparatus for clarifying an exhaust gas of a diesel engine, characterized in that it has an NOx adsorption and reduction type catalyst and a diesel particulate filter for oxidizing and removing particulate matters in the exhaust gas, which are provided in the flow route for the exhaust gas and are arranged in the above described order from the upstream of the flow of the exhaust gas. The above arrangement allows the elevation of the temperature of the catalyst with ease and the precise control of the temperature and atmosphere therein, resulting in the achievement of satisfactory NOx clarification performance, and the employment of the NOx adsorption and reduction type catalyst allows the enhancement of the rate of reduction of the NO₂ captured, which shortens the time to keep a stoichiometric-rich atmosphere to a time of several seconds to several minutes.

(57) 要約: ディーゼルエンジンの排気ガス流路に、排気の流れの上流から、NO_x吸着還元型触媒、排気ガス中の粒子状物質を酸化除去せしめるディーゼルパティキュレートフィルタを順に設置する。このように配置することで、触媒温度が上がりやすくなり、また温度及び雰囲気の詳細な制御が可能になるため、十分なNO_x浄化性能を得ることができる。しかも、NO_x吸着還元型触媒の使用により、捕捉NO₂の還元速度が速く、ストイキ〜リッチ雰囲気を保持する時間を数秒〜数分に短縮することができる。



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

ディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置および排気ガス浄化方法

技術分野

この発明は、ディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置および排気ガス浄化方法に関し、さらに詳細には、自動車等の車両に用いられるディーゼルエンジンより排出される排気ガスを大気汚染防止のために浄化する排気ガス浄化装置および排気ガス浄化方法に関する。

背景技術

現在、ディーゼルエンジンの排気ガス規制では、窒素酸化物 (NO_x)、粒子状物質 (PM: Particulate Matter)、炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO) 等の排気ガス成分が対象となっている。

PMの主成分は、煤つまり炭素 (C)、炭化水素、可溶性有機成分 (SOF: Soluble Organic Fraction)、及び硫黄分であるが、エンジンの負荷が高くなるにつれ、PMが高温の排気ガスに曝されることにより、炭化水素やSOFは気化し、炭素がPMの成分の殆どを占めるようになる。このため、以降、PMといった場合は、炭素 (C) を示す。

これら排気ガス成分を浄化する技術が従来より種々開発されている。

例えば、日本国公開特許の特開 2000-199423 号公報に示されているように、ディーゼルエンジンの排気通路の途中に、排気ガスの流れに対し、上流側から、酸化触媒、排気ガス中の微粒子を捕集するディーゼルパーティキュレートフィルタ (DPF) 及び NO_x 触媒を設け、さらに、パーティキュレートフィルタ (PF) と NO_x 触媒との間には排気ガス中の NO_x を還元するための添加剤 (燃料) を噴射する燃料添加装置 (燃料添加ノズル) を設けたディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置がある。

これ以外に、日本国公開特許の特開 2000-170526 号公報に示されているように、ディーゼルエンジンの排気通路の途中に、排気ガスの流れに対し、

上流側から、 NO_x 触媒、酸化触媒、パティキュレートフィルタが順に設けられ、 NO_x 触媒の上流側に、排気ガス中の NO_x を還元する添加剤を噴射する添加装置が設けられ、パティキュレートフィルタに堆積した微粒子の量を検出する堆積量検出装置からの検出情報に基づいて微粒子の堆積量が所定値以下の場合には添加装置から添加剤を噴射するようにしたディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置がある。

また、日本国公開特許の特開平7-119444号公報、日本国公開特許の特開2002-295243号公報、日本国公開特許の特開2002-349236号公報、日本国公開特許の特開2003-13732号公報等に示されているように、ディーゼルエンジンの排気通路の途中に、排気ガスの流れに対し、上流側から、 NO_x 触媒、パティキュレートフィルタが順に設けられ、 NO_x 触媒の上流側に排気ガス中の NO_x を還元する添加剤（燃料）を噴射する燃料噴射ノズルが設けられたものや、ディーゼルエンジンの排気通路の途中に、排気ガスの流れに対し上流側から、銅-ゼオライト触媒、白金触媒、パティキュレートフィルタが順に設けられ、銅-ゼオライト触媒の上流側に排気ガス中の NO_x を還元する添加剤（燃料）を噴射する燃料噴射ノズルが設けられた排気ガス浄化装置がある。

また、日本国公開特許の特開平11-336530号公報に示されているように、ディーゼルエンジンの排気通路の途中に、排気ガスの流れに対し、上流側から、 NO_x 触媒、パティキュレートフィルタが順に設けられ、ディーゼルエンジンの圧縮行程での主噴射とは別に、膨張行程あるいは排気行程においてエンジン燃焼室に燃料を噴射する燃料2次噴射（後噴射）を行うことにより、 NO_x を還元するために必要な還元剤である燃料を排気ガス中に供給する排気ガス浄化装置がある。

排気ガス浄化装置で使用される NO_x 触媒としては、多孔質セラミックスによるハニカム構造体（担体）に、酸素存在雰囲気下では NO_x を吸収（吸蔵）する能力を有する NO_x 吸収剤と、炭化水素を酸化させる能力を有する貴金属触媒、換言すれば、燃料過多雰囲気下で吸蔵 NO_x を還元浄化する能力を有するものとを併せて担持したものが多く採用される。具体的には、 NO_x 吸収剤としては、

Li、Na、K、Cs等のアルカリ金属や、Mg、Ca、Ba等のアルカリ土類金属や、Y、La、Ce、Pr、Nd、Eu、Gd、Dy等の希土類金属が挙げられ、貴金属触媒としては、Ptが挙げられる。

これ以外に、排気ガス浄化装置で使用されるNO_x触媒としては、白金－バリウム－アルミナ触媒、銅イオン交換ゼオセイト触媒、メタロシリケート触媒等がある。

従来の排気ガス浄化装置で使用される上述のNO_x触媒は、NO_xを化合物としてNO_x吸収剤に吸収捕捉する吸蔵型のものである。NO_x吸収剤（NO_x捕捉材）がBaOの場合、貴金属上で、NOがNO₂に酸化された後（式（1）参照）、NO_xを硝酸化合物Ba（NO₃）₂として、NO_x吸収剤に吸収（吸蔵）する（式（2）参照）。



吸蔵型のものは、NO_x吸収剤に吸収（吸蔵）するため、捕捉NO_xの還元速度が遅く、還元剤の消費量が多い。このため、吸蔵型のものは、多くの燃料を要する還元雰囲気気の保持時間を長く要し、燃料経済性が悪い。また、吸蔵型のNO_x触媒は、耐久性に関しても十分な評価を得ることが難しい。

本発明の目的は、燃料経済性の悪化を最小限に抑えてディーゼルエンジンより排出される排気ガスの浄化を、燃料経済性の悪化を最小限に抑えて長期間に亘って良好に行うディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置および排気ガス浄化方法を提供することにある。

発明の開示

本発明によるディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置は、ディーゼルエンジンの排気ガスを排出する排気流路に、排気ガスの流れの上流側から、排気ガス中のNO_xを吸着還元するNO_x吸着還元型触媒と、排気ガス中の粒子状物質を捕集するディーゼルパーティキュレートフィルタとが順に配置されている。

NO_x吸着還元型触媒は、NO_x捕捉材にNO_xをそのまま化学吸着するものであり、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、ストロンチウム、カルシウムか

ら選ばれる少なくとも一種と、セリウム等の希土類から選ばれる少なくとも一種と、白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属から選ばれる少なくとも一種と、チタン、シリコンより選ばれる少なくとも一種の元素を含み、金属、金属酸化物もしくは複合酸化物からなる組成物、もしくは該組成物を多孔質耐熱性金属酸化物に担持してなる組成物である。

本発明によるディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置は、さらに、排気ガスの流れで見て前記ディーゼルパティキュレートフィルタより下流側に酸化触媒が配置されている。

本発明によるディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置は、さらに、前記 NO_x 吸着還元型触媒より排気ガス流路上流側に、排気ガスを加熱する加熱手段を有する。

また、本発明によるディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置は、さらに、前記ディーゼルパティキュレートフィルタを加熱する加熱手段を有する。

本発明によるディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置は、前記 NO_x 吸着還元型触媒に流入する排気ガスの温度、空燃比、酸素濃度、リーン運転を行っている時間等、ディーゼルエンジンの運転状態を示す物理量の計測値より前記 NO_x 吸着還元型触媒に蓄積されている NO_x 量を推定する NO_x 量推定手段と、前記 NO_x 量推定手段によって推定された蓄積 NO_x 量が所定値になれば、前記 NO_x 吸着還元型触媒に流入する排気ガスの温度を NO_x 還元浄化に必要な温度に高め、蓄積された NO_x を還元するために必要な還元剤である燃料を排気ガス中に供給する制御を行う制御手段とを有する。

本発明によるディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置は、ディーゼルエンジンに供給する燃料量を増量することにより、 NO_x を還元するために必要な還元剤である燃料を排気ガス中に供給する。

また、本発明によるディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置は、ディーゼルエンジンの膨張行程あるいは排気行程においてエンジン燃焼室に燃料を噴射する燃料2次噴射により、 NO_x を還元するために必要な還元剤である燃料を排気ガス中に供給する。

また、本発明によるディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置は、前記ディーゼ

ルパティキュレートフィルタへ流入する排気ガス温度を計測する排気ガス温度計測手段と、前記排気ガス温度計測装置によって計測された排気ガス温度が予め決められた温度より低いことを判断する排気ガス温度判定手段と、前記ディーゼルパティキュレートフィルタに捕捉されるパティキュレート量を推定するパティキュレート捕捉量推定手段と、排気ガスを加熱する加熱手段とを備え、前記パティキュレート捕捉量推定手段によって推定されたパティキュレート量の推定値が予め決められた所定の捕捉量に達し、前記排気ガス温度判定手段によって排気ガス温度が予め決められた温度よりも低い温度と判断された時には、前記加熱手段により排気ガスを予め定められた温度に加熱する制御を行い、前記ディーゼルパティキュレートフィルタに捕捉されたパティキュレートを燃焼除去する。

本発明によるディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置によれば、排気の流れの上流から、 NO_x 触媒、ディーゼルパティキュレートフィルタが順に設置され、 NO_x 触媒として NO_x 吸着還元型触媒を使用しているから、 NO_x 吸蔵還元型触媒に比べて、捕捉 NO_2 の還元速度が速く、ストイキ〜リッチ雰囲気を保持する時間を数秒〜数分に短縮することができる。

図面の簡単な説明

図1は本発明によるディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置の概要を示す概略図、図2は本発明によるディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置の一つの実施形態を示す概略図、図3は本発明によるディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置の他の一つの実施形態を示す概略図である。図4は本発明によるディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置のもう一つの実施形態を示す概略図、図5は本発明による排気ガス浄化装置を直噴ディーゼルエンジンに適用した一つの実施形態を示す概略図、図6は本発明によるディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置における空燃比制御のブロック図、図7はその空燃比制御のフローチャート、図8〜図12は各々は NO_x 量推算処理のフローチャート、図13は本発明によるディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置における排気温度制御のブロック図、図14はその排気温度制御のフローチャート、図15〜図17は各々PM量推算処理のフローチャート部分である。

発明を実施するための最良の形態

この発明に係る好適な実施の形態を添付図面を参照して説明する。

本発明によるディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置の概略を図1に示す。ディーゼルエンジン1から排出される排気ガスは、排気ガス流路2、すなわち排気管内を通過する過程で、NO_x浄化触媒3、ディーゼルパティキュレートフィルタ（以下DPFという）4、酸化触媒5により浄化される。

本発明では、NO_x浄化触媒3が排気ガスの流れに対してDPF4や酸化触媒5より排気ガス流れの上流側に配置されているため、触媒温度が上がりやすく、温度及び雰囲気の精密な制御が可能であるため、十分なNO_x浄化性能を得ることができる。

排気ガスを還元雰囲気にするためには、特別な還元剤添加装置を備えずとも、ディーゼルエンジン1での通常の燃料噴射（主噴射）に加えて膨張行程または排気行程にエンジンシリンダ（燃焼室）内に2回目の燃料を噴射する燃料2次噴射等を用いることで可能になる。

排気ガスの流れに対しNO_x浄化触媒3がDPF4より上流側にあるため、DPF4におけるPM燃焼時に発生する熱及びSO_xによるNO_x浄化触媒3の劣化の懸念が小さい。

また、DPF4より上流側のNO_x浄化触媒3でNO_xが浄化され、PMの除去にNO_xを用いないため、NO_x排出量が抑制される。また、DPF4において、PMが一部不完全燃焼し、COやHCが発生しても、酸化触媒5がDPF4より下流側に配置されていることにより、COやHCを酸化浄化することができる。

本発明において、NO_xを還元浄化するため、リーン運転時と比較して還元剤が多い状態を作るとともに、NO_x浄化触媒3が十分に機能する温度になるよう排気ガス若しくはNO_x浄化触媒3を加熱するタイミングは、以下の各方法

(1)～(5)等によることができる。

(1) ディーゼルエンジン1の運転制御を行うECU（Engine Control Unit）で決定される空燃比（燃料噴射量）設定信号、エンジン回転数信号、吸入空気量信号、吸気管圧力信号、速度信号、スロットル開度、排気ガ

ス温度等からリーン運転時におけるNO_x排出量を推定し、その積算値が所定の設定値を超えたとき。

(2) 排気流路2のNO_x浄化触媒3の上流側あるいは下流側に配置された酸素センサ（若しくはA/Fセンサ）の信号により、累積酸素量を検出し、累積酸素量が所定の量を超えたとき。

(3) その変形態様として、リーン運転時の累積酸素量が所定の量を超えたとき。

(4) 排気流路2のNO_x浄化触媒3の上流側に置かれたNO_xセンサの信号により、累積NO_x量を算出し、リーン運転時における累積NO_x量が所定の量を超えたとき。

(5) 排気流路2のNO_x浄化触媒3の上流側に置かれたNO_xセンサの信号により、リーン運転時におけるNO_x濃度を検出し、NO_x濃度が所定濃度を超えたとき。

本発明におけるリーン運転時と比較して還元剤が多い状態を維持する時間もしくは維持すべく投入する還元剤量は、前述のごとく、予めNO_x浄化触媒3の特性、ディーゼルエンジン1の諸元と特性等を考慮して決めることができる。これらは、ディーゼルエンジン1の燃料噴射弁のストローク、噴射時間及び噴射間隔等を調整して実現できる。

本発明において、DPF4に捕集されているPMを燃焼除去するため、PMが燃焼しはじめる温度になるよう、排気ガス若しくはDPF4を加熱するタイミングは、以下の各方法等によることができる。

(1) ディーゼルエンジン1の運転制御を行うECU (Engine Control Unit) で決定される空燃比（燃料噴射量）設定信号、エンジン回転数信号、吸入空気量信号、吸気管圧力信号、速度信号、スロットル開度、排気ガス温度等からリーン運転時におけるPM排出量を推定し、その積算値が所定の設定値を超えたとき。

(2) 排気流路2のDPF4より上流側あるいは下流側に置かれた圧力センサの信号により、累積PM量を推定し、累積PM量が所定の量を超えたとき。

(3) その変形態様として、排気流路2のDPF4より上流側と下流側に置かれた圧力センサの信号の差より累積PM量を推定し、累積PM量が所定の量を超え

たとき。

NO_x浄化触媒 3 としては、NO_xを吸着して還元するNO_x吸着還元型触媒、NO_x吸蔵還元型触媒、NO_x選択還元触媒等がある。代表的には、貴金属を担持したアルミナのような高比表面積の耐火性無機材料に、K、Na等のアルカリ金属、Ca、Ba等のアルカリ土類金属、Ti、Mn、Fe、Cu等の遷移金属、Zr、Ce等の希土類金属またはZr、又はこれらの任意の組合せを添加してなるハニカム状モノリス型触媒を用いることができる。

以下、本発明の実施形態について説明する。

図 2 は、ディーゼルエンジン 1 とその吸排気系及びエンジン制御ユニット (ECU) 14 を示す。排気系には本発明の排気浄化装置が設けられている。

本実施形態の排気浄化装置は、ディーゼルエンジン 1 の排気ガス流路 2 を流れる排気ガス流で見て、上流側から、NO_x吸着還元型触媒 6、排気ガス中の粒子状物質を酸化除去せしめるディーゼルパティキュレートフィルタ (DPF) 4、酸化触媒 5 を順に配置されている。

NO_x吸着還元型触媒 6 の上流側には酸素濃度センサ (若しくはA/Fセンサ) 9 と排気温度センサ 10 が設けられている。NO_x吸着還元型触媒 6 より下流側で、DPF 4 より上流側には圧力センサ 11 及び排気温度センサ 12 が設けられている。さらに、DPF 4 の下流側にはもう一つの圧力センサ 13 が設けられている。

ディーゼルエンジン 1 の吸気系には、吸入空気量を計測するエアフローセンサ 7 と、吸入空気量を計量制御するスロットルバルブ 8 等が設けられている。

DPF 4 はPM捕捉機能を有する。DPF 4 としては、例えば、セラミック焼結体、セラミックファイバ及び金属などが使用できる。セラミックファイバをコイル状に巻いて円筒型に成形したフィルタ、ファイバを織ったものを適当な形状に成形したフィルタ、セラミック製で上流側端部が閉塞され下流側端部が開放された排気ガス通路と、上流側端部が開放され下流側端部が閉塞された排気ガス通路とが交互に配列され、隣接する排気ガス通路間には多孔質の壁面が形成されているウォールフロー型フィルタなど、様々な形態や大きさのフィルタが使用空間に応じて適宜選択できる。この実施形態では、ウォールフロー型フィルタを適用

する。

酸化触媒 5 は、CO、HC、NO_x 及び SOF を吸着して酸化し、PM の燃焼を促進する機能を有する。このような触媒としては、貴金属 (Pt、Pd など) を含む各種触媒、例えば、Pt をアルミナに担持した Pt/アルミナをはじめ、Pt/ジルコニア、Pd/アルミナなどを例示できる。

また、酸化触媒 5 に窒素酸化物還元機能を付与した三元触媒を用いてもよい。このような触媒としては、貴金属等 (Pt、Pd、Rh など) をアルミナ等の担体に担持させた触媒、例えば Pt、Pd、Rh/アルミナなどがあげられる。

また、図 3 に示されているように、酸化触媒として、炭化水素吸着燃焼触媒 16 を用いることもできる。

炭化水素吸着燃焼触媒 16 は、触媒温度が低温で、酸化触媒の活性が小さいときには、排気ガス中の炭化水素を吸着し、触媒温度が上昇して酸化触媒の活性が大きくなったときに吸着した炭化水素を酸化触媒により燃焼させることができる酸化触媒である。

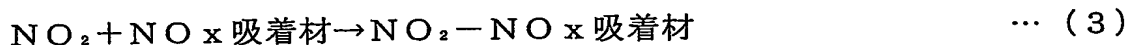
このような触媒としては、ゼオライトを担体とし、ゼオライトに担持された酸点をもつ Cs 等のアルカリ金属、Ca 等のアルカリ土類金属、Cu、Ag 等の遷移金属よりなる第 1 金属酸化物、酸素吸蔵放出能をもつ Ce、La 等の希土類金属、あるいは Zr 等の第 2 金属酸化物及び孔質担体に担持された貴金属から構成された触媒などがあげられる。

DPF 4 の上流側に配置される NO_x 吸着還元型触媒 6 は、NO_x 捕捉材に NO_x をそのまま化学吸着するものであり、たとえば、日本国特許公報・特許第 3107294 号に示されているように、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、ストロンチウム、カルシウムから選ばれる少なくとも一種と、セリウム等の希土類から選ばれる少なくとも一種と、白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属から選ばれる少なくとも一種と、チタン、シリコンより選ばれる少なくとも一種の元素を含み、金属、金属酸化物もしくは複合酸化物からなる組成物、もしくは該組成物を多孔質耐熱性金属酸化物に担持してなる組成物である。

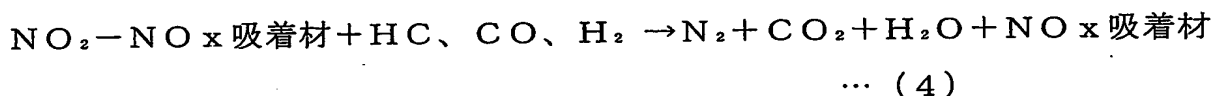
NO_x 吸着還元型触媒 6 は、これに以外に、日本国公開特許の特開平 10-118458 号公報に示されているように、アルカリ金属とチタンから構成される

もの、日本国公開特許の特開平10-10932号公報に示されているように、アルカリ金属とチタンの複合酸化物よりなるもの等がある。

NO_x吸着還元型触媒6が行う吸着によるNO_x捕捉のメカニズムは、貴金属上で生成したNO₂（式（1）参照）を、NO_x吸着材の表面にNO₂のまま、化学吸着する（式（3）参照）。



捕捉NO_x、すなわち、NO_x吸着材の表面に化学吸着しているNO₂は、排気ガスがストイキ〜リッチ雰囲気（ここでは、総して燃料過多雰囲気あるいは無酸素雰囲気と云う）において、排気ガス中のHC、CO、H₂等がなす還元剤により、N₂に還元浄化される（式（4）参照）。



NO_x吸着材の表面にNO₂が吸着する化学吸着は、NO_x捕捉材内部にNO₂を捕捉する吸収に比べて、捕捉NO₂の還元速度は速く、ストイキ〜リッチ雰囲気を保持する時間を数秒〜数分に短縮することができる。これにより、燃料経済性が改善される。

この排気ガス浄化装置を用い、選択的にストイキ〜リッチ雰囲気にすることにより、ディーゼルエンジンにおいて、高いNO_x浄化性能が得られる。ディーゼルエンジンは、基本的には、リーン運転であるから、NO_x吸着還元型触媒6に流入する排気ガスの空燃比をストイキ〜リッチにする制御が必要である。この制御には、燃料二次噴射、吸気絞りによる酸素濃度の低減等がある。

ECU14は、マイクロコンピュータ式のものであり、入出力インターフェイスとしてのI/O・LSI、演算処理装置(MPU)、多数の制御プログラムを記憶させた記憶装置RAMおよびROM、タイマカウンタ等より構成される。

本実施形態では、ディーゼルエンジン1から排出された排気ガスは、まず、NO_x吸着還元型触媒6に流入する。NO_x吸着還元型触媒6は、通常のリーン運転時に、排気ガス中のNOをNO₂に酸化した後、これを化学吸着する。吸着されたNO₂がNO_x吸着還元型触媒6のNO₂平衡吸着量に達する以前に排気ガスを還元雰囲気（ストイキ〜リッチ）とし、吸着NO₂を窒素（N₂）に還元、

浄化する。排気ガスを還元雰囲気にする手段としては、炭化水素濃度を増大させる手段（エンジンの燃料二次噴射等）、酸素濃度を低減させる手段（吸気絞り等）等があり、これらを同期させて行うことができる。炭化水素濃度を増大させる処理及び酸素濃度を低減させる処理時には、NO_x吸着還元型触媒6の触媒温度を250℃から500℃に制御する。これは、上記範囲の温度で、NO_x吸着還元型触媒6のNO_x浄化能がよいためである。

DPF4はセラミック製ハニカム型フィルタであり、DPF4内では、上流側端部が閉塞され、下流側端部が開放された排気ガス流路と、上流側端部が開放され、下流側端部が閉塞された排気ガス流路とが交互に配列され、隣接する排気ガス流路間には多孔質の壁面が形成されているウォールフロー型フィルタである。

このため、DPF4に流入する排気ガスは、上流側端部が開放され、下流側端部が閉塞された排気ガス流路に流入し、次に、隣接する排気ガス流路の間に設けられた多孔質の壁面から、上流側端部が閉塞され、下流側端部が開放された排気ガス流路に流入し、下流側に流出する。この過程において、ディーゼル排気ガス中のPMは壁面への衝突や吸着により捕集される。

DPF4に捕集されたPMは、一定量堆積した時点で、排気ガス温度を高めることにより、燃焼除去（灰化除去）される。排気ガス温度を高める方法は、エンジン制御、DPF4の上流側に配置した触媒の反応熱等のいずれでもよい。

DPF4で燃焼したPMの一部が不完全燃焼によりCOとなり、また未燃のHCも排出される虞れがある。

このため、DPF4の排気ガス流路下流側に酸化触媒5が配置され、酸化触媒5が、PMの不完全燃焼により発生したCO及び未燃HCの酸化浄化を行う。また、酸化触媒5は、PM燃焼時以外においても、NO_x吸着還元型触媒6やDPF4で消費されずに排気ガス中に含まれるHCやCOを酸化浄化する。

この酸化触媒5の作用は、図3に示されている炭化水素吸着燃焼触媒16の場合も同様に得られる。しかも、炭化水素吸着燃焼触媒16の場合には、エンジン起動直後等、HC吸着燃焼触媒の触媒温度が低く、排ガス中に含まれるHCを十分に燃焼浄化できない場合であっても、HCを吸着し、触媒がHCを十分に燃焼浄化できる温度に達するまで保持することで、HCの排出量を低減させることが

できる。

図 4 に示されている実施形態では、更に、 NO_x 吸着還元型触媒 6 に流入する排気ガスを加熱するヒータ 17 と、DPF 4 を加熱するヒータ 18 とが付加されている。その他の構成は、図 2 に示されている実施形態のものと同一である。

この実施形態では、ディーゼルエンジン 1 から排出された排気ガスは、まず、ヒータ 17 により熱せられ、排気ガス中の HC が分解される。ディーゼルエンジン 1 より排出される排気ガス中の炭化水素は、炭素数が 7 以上の高級炭化水素が比較的多いため、ヒータ 17 により分解して炭素数が 6 以下の低級炭化水素の割合を増大させることにより、それより排気ガス流路下流側の NO_x 吸着還元型触媒 6 での NO_x 還元反応を効率よく進行させることができる。

また、ヒータ 17 は、 NO_x 吸着還元型触媒 6 における NO_x 浄化及び DPF 4 における PM の燃焼除去において、排気温度の上昇が必要であると、ECU 14 により判定された場合には、ECU 14 の指令により排気ガスを加熱する。

ヒータ 18 は、DPF 4 における PM の燃焼除去において、DPF 温度の上昇が必要であると、ECU 14 により判定された場合には ECU 14 の指令により DPF 4 を加熱する。

ヒータ 17、18 を設けたことにより、排気ガス浄化性能を一段と高めることができる。

図 5 は本発明による排気ガス浄化装置が適用される直噴ディーゼルエンジンの一つの実施形態を示している。

ディーゼルエンジン 1 の燃料系は、電子制御式のコモンレールシステムが採用されている。コモンレールシステムでは、燃料タンク 21 の燃料（軽油）が、一次ポンプ 22 によって加圧され、さらに高圧ポンプ 23 によって直噴に必要な高圧に加圧される。高圧の燃料は、蓄圧容積部であるコモンレール 24 に供給される。

コモンレール 24 には、各気筒、すわわち、ディーゼルエンジン 1 の燃焼室 25 ごとの直噴用の燃料噴射ノズル（インジェクタ）26 が接続されている。燃料噴射ノズル 26 は、高圧燃料を燃焼室 24 に直接噴射する。燃料噴射ノズル 25 による燃料噴射量、燃料噴射時期は、ECU 14 によって制御される。

ECU 14は、燃料噴射ノズル25による燃料噴射量、燃料噴射時期と、電動式のスロットルバルブ8による吸入空気量制御とを行う空燃比制御部（燃料供給・吸入空気量制御部）31と、NO_x量推定部32と、排気ガス温度判定部33と、パティキュレート捕捉量推定部33とを有する。これらは、ECU 14のMPUが制御プログラムを実行することにより具現化される。

NO_x量推定部32は、NO_x吸着還元型触媒6に流入する排気ガスの温度、空燃比、酸素濃度、リーン運転を行っている時間等、ディーゼルエンジン1の運転状態を示す物理量の計測値よりNO_x吸着還元型触媒6に蓄積されているNO_x量を推定する。

NO_x量推定手段32によって推定された蓄積NO_x量が所定値になれば、空燃比制御部31等が、NO_x吸着還元型触媒6に流入する排気ガスの温度をNO_x還元浄化に必要な温度に高め、蓄積されたNO_xを還元するために必要な還元剤である燃料を排気ガス中に供給する制御を行う。

NO_xを還元するために必要な還元剤である燃料を排気ガス中に供給することは、吸入空気量を制御しつつ電子制御のインジェクタ26によってディーゼルエンジン1に供給する燃料量を増量することにより、電子制御のインジェクタ26によりディーゼルエンジン1の膨張行程あるいは排気行程においてエンジン燃焼室25に燃料を噴射する燃料2次噴射を行うことにより実現できる。

排気ガス温度判定部33は、DPF4へ流入する排気ガス温度を計測する排気ガス温度センサ12によって計測された排気ガス温度が予め決められた温度より低いことを判断する。

パティキュレート捕捉量推定部34は、DPF4に捕捉されるパティキュレート量を推定する。

パティキュレート捕捉量推定部34によって推定されたパティキュレート量の推定値が予め決められた所定の捕捉量に達し、排気ガス温度判定部33によって排気ガス温度が予め決められた温度よりも低い温度と判断された時には、ヒータ17、18によって排気ガスを予め定められた温度に加熱する制御を行い、DPF4に捕捉されたパティキュレートを燃焼除去する。

ディーゼルエンジン1に供給する混合気の燃料濃度（以下、空燃比）は次の様に

制御される。図 6 は空燃比制御のブロック図である。

ECU 14 の空燃比制御部 31 は、アクセルペダルの踏み込みに応じた信号を出力する負荷センサ 35 の出力信号、エアフロセンサ 7 により計量された吸気量の出力信号、クランク角センサ（エンジン回転数センサ 36）により検出されるエンジン回転数信号、排気ガス温度センサ 10 が出力する排気ガス温度信号、スロットル開度を検出するスロットルセンサ 37 の出力信号、エンジン冷却水温センサ 38 が出力するエンジン冷却水温信号、スタータ信号等の情報から、空燃比（A/F）を決定する。

空燃比制御部 31 は、この空燃比を酸素センサ 9 からフィードバックされる信号に基づき補正し、燃料噴射量を決定する。なお、低温時、アイドル時、高負荷時等では、各センサ及びスイッチの信号によりフィードバック制御を停止する。また、空燃比補正学習機能により空燃比の微妙な変化や急な変化にも正確に対応できるように空燃比補正学習機能で対応する。

決定された空燃比が還元雰囲気有的时候には、ECU 14 の指示により、インジェクタ 26 の噴射条件が決定され、リッチ運転が行われる。

リーン運転が決定された場合には、NO_x 量推定部 32 によって NO_x 吸着還元型触媒 6 の NO_x 吸着能の有無の判定を行い、吸着能が所定の規定値（例えば、平衡吸着量の 50%）以上であると判定された場合には、指示通りのリーン運転を行うべく燃料噴射量が決定される。これに対し、吸着能が所定の規定値未満であると判定された場合には、空燃比を所定期間に亘ってリッチシフトして NO_x 吸着還元型触媒 6 を再生する。

図 7 は空燃比制御のフローチャートである。

まず、ステップ 1002 で各種の運転条件を指示する、あるいは運転状態を検出する信号を読み込む。これらの信号に基づきステップ 1003 で空燃比を決定する。ステップ 1004 では決定された空燃比を検出する。

つぎに、ステップ 1005 で決定された空燃比と理論空燃比との大小を比較する。ここでの比較対象となる理論空燃比は、正確には NO_x 吸着還元型触媒 6 において NO_x の接触還元反応の速度が吸着による捕捉速度を上回る空燃比であり、予め NO_x 吸着還元型触媒 6 の特性を評価して決定されるもので、理論空燃比近

傍の空燃比が選定される。

設定空燃比 \leq 理論空燃比の場合にはステップ1006に進み、NO_x吸着還元型触媒の再生操作を行うことなく指示通りの空燃比運転を行う。

これに対し、設定空燃比 $>$ 理論空燃比の場合にはステップ1007に進む。ステップ1007では、NO_x吸着量の推定演算を行う。NO_x吸着量の推定演算方法については後述する。

続いてステップ1008で推定NO_x吸着量が所定限界量以下（吸着能あり）であるか否かを判定する。限界吸着量は、予め実験等によりNO_x吸着還元型触媒6のNO_x捕捉特性を評価して、また排気ガス温度やNO_x吸着還元型触媒温度等を考慮して排気ガス中のNO_xが十分に浄化できる値に設定される。

NO_x吸着能がある場合には、ステップ1006に進み、NO_x吸着還元型触媒の再生操作を行うことなく指示通りの空燃比運転を行う。NO_x吸着能がない場合には、ステップ1009に進み、空燃比をリッチ側にシフトする。

ステップ1010ではリッチシフト時間 T_r をカウント、積算し、ステップ1011で、経過時間 T_r が所定の時間 $(T_r)_c$ を超えているか否かを判別する。リッチシフトは、所定時間 $(T_r)_c$ だけ行われ、経過時間 T_r が所定の時間 $(T_r)_c$ を超えていれば、ステップ1012で、リッチシフト時間 T_r の積算値をリセット（クリア）し、リッチシフトを終了する。

NO_x吸着能の判定は次のように行うことができる。図8はリーン運転時の各種運転条件からNO_x排出量を積算し、判定する処理のフローチャートである。

ステップ1007-E01で排気ガス温度等のNO_x吸着還元型触媒6の作動条件に関する信号と、排気ガス中のNO_x濃度に影響する各種の機関運転条件に関する信号とを読み込み、単位時間に吸着するNO_x量 EN を推算する。

ステップ1007-E02で EN を積算し、ステップ1008-E01で積算値 ΣEN と吸着量の上限值 $(EN)_c$ との大小を比較する。 $\Sigma EN \leq (EN)_c$ の場合には積算を継続し、 $\Sigma EN > (EN)_c$ の場合にはステップ1008-E02で積算を解除しステップ1009に進む。

図9はリーン運転の積算時間で判定する処理のフローチャートである。

ステップ1007-H01でリーン運転時間 HL を積算し、ステップ1008

—H01で積算値 ΣHL と積算時間の上限値 $(HL)_c$ との大小を比較する。 $\Sigma HL \leq (HL)_c$ の場合には積算を継続し、 $\Sigma HL > (HL)_c$ の場合にはステップ1008—H02で積算を解除し、ステップ1009に進む。

図10はリーン運転時の酸素センサ信号で判定する処理のフローチャートである。

ステップ1007—001でリーン運転における酸素量 $Q0$ を積算し、ステップ1008—001で積算値 $\Sigma Q0$ と積算酸素量の上限値 $(Q0)_c$ との大小を比較する。 $\Sigma Q0 \leq (Q0)_c$ の場合には積算を継続し、 $\Sigma Q0 > (Q0)_c$ の場合にはステップ1008—002で積算を解除し、ステップ1009に進む。

図11はリーン運転時の NO_x 吸着還元型触媒入口で検出した NO_x 濃度センサ信号で判定する処理のフローチャートである。

ステップ1007—N01で NO_x 濃度センサ信号に基づき NO_x 吸着還元型触媒入口における NO_x 量 QN を積算する。ステップ1008—N01で積算値 ΣQN と積算 NO_x 量の上限値 $(QN)_c$ との大小を比較する。 $\Sigma QN \leq (QN)_c$ の場合には積算を継続し、 $\Sigma QN > (QN)_c$ の場合にはステップ1008—N02で積算を解除し、ステップ1009に進む。

図12はリーン運転時の NO_x 吸着還元型触媒出口で検出した NO_x 濃度センサ信号で判定する処理のフローチャートである。

ステップ1007—C01で NO_x 濃度センサ信号に基づき NO_x 吸着還元型触媒入口における NO_x 濃度 CN を検出する。ステップ1008—C01で CN と CN の上限値 $(CN)_c$ との大小を比較する。 $CN \leq (CN)_c$ の場合には検出を継続し、 $CN > (CN)_c$ の場合にはステップ1009に進む。

DPF再生のための排気ガスの温度（以下、排気温度）は次の様に制御される。図13は排気温度制御をブロック図である。

ECU14の排気ガス温度判定部33は、アクセルペダルの踏み込みに応じた信号を出力する負荷センサ35の出力信号、エアフロセンサ7により計量された吸気量の出力信号、クランク角センサ（エンジン回転数センサ36）により検出されるエンジン回転数信号、排気ガス温度センサ12が出力する排気ガス温度信号、スロットル開度を検出するスロットルセンサ37の出力信号、エンジン冷却

水温センサ 38 が出力するエンジン冷却水温信号、スタータ信号等の情報から排気温度を決定する。

この排気温度は、さらに、排気温度センサ 2 からフィードバックされる信号に基づき補正され、ディーゼルエンジン 1 から供給される熱量を決定する。なお、低温時、アイドル時、高負荷時等では、センサ及びスイッチの信号によりフィードバック制御を停止する。また、排気温度補正学習機能により排気温度の微妙な変化や急な変化にも正確に対応できるよう排気温度補正学習機能で対応する。

決定された排気温度が PM 燃焼開始温度のとき、ECU 31 の指示によりエンジン 1 による熱量供給条件が決定され、排気の加熱が行われる。

一方、DPF 再生のための昇温制御を行わない運転が決定された場合には、ECU 31 のパティキュレート捕捉量推定部 33 によって DPF 4 の PM 捕捉能の有無の判定を行い、捕捉能が所定の規定値（例えば、飽和捕捉量の 50%）以上であると判定された場合に指示通りの DPF 再生のための昇温制御を行わない運転を行い、捕捉能が所定の規定値未満であると判定された場合には排気温度を所定期間上昇させて DPF を再生させる。

図 14 は温度制御（DPF 再生制御）のフローチャートである。

まず、ステップ 2004 では排気温度を検出する。ステップ 2005 で排気温度と PM 燃焼開始温度との大小を比較する。ここでの比較対象となる PM 燃焼開始温度は、DPF 4 において PM の燃焼浄化の速度が捕捉速度を上回る温度であり、予め DPF 4 の特性を評価して決定されるものである。

排気温度 \geq PM 燃焼開始温度の場合には、ステップ 2006 に進み、DPF 4 の再生操作を行うことなく指示通りの運転を行う。

これに対し、排気温度 $<$ PM 燃焼開始温度の場合には、ステップ 2007 に進む。ステップ 2007 では PM 捕捉量の推定演算を行う。推定演算方法については後述する。

続いてステップ 2008 で推定 PM 捕捉量が所定限界量以下であるか否かを判定する。限界捕捉量は予め実験等により DPF の PM 捕捉特性を評価して、また排気ガス温度等を考慮して、排気ガス中の PM が十分に浄化できる値に設定される。

PM捕捉能がある場合には、ステップ2006に進み、DPFの再生操作を行うことなく指示通りの運転を行う。PM捕捉能がない場合には、ステップ2009に進み、ディーゼルエンジン1の供給熱量を決定し、排気温度を上昇させる。

ステップ2010では排気温度上昇時間 T_h をカウント、積算し、ステップ2011で経過時間 T_h が所定の時間 $(T_h)_c$ を超えているか否かを判別する。排気温度上昇は、所定時間 $(T_h)_c$ だけ行われ、経過時間 T_h が所定の時間 $(T_h)_c$ を超えていれば、ステップ2012で、排気温度上昇時間 T_h の積算値をリセット（クリア）し、排気温度上昇を終了する。

DPF捕捉量推定部34によるDPF捕捉量推定処理を図15～図17を用いて説明する。

図15はリーン運転時の各種運転条件からDPF捕集量を積算し判定する処理のフローチャートである。

ステップ2007-D01で排気ガス温度等のDPFの作動条件に関する信号と排気ガス中のPM濃度に影響する各種の機関運転条件に関する信号とを読み込み、単位時間に吸着するPM量 DN を推算する。ステップ2007-D02で DN を積算し、ステップ2008-D01で積算値 ΣDN と捕集量の上限值 $(DN)_c$ との大小を比較する。 $\Sigma DN \leq (DN)_c$ の場合には、積算を継続し、 $\Sigma DN > (DN)_c$ の場合には、ステップ2008-D02で積算を解除し、ステップ2009に進む。

図16はDPF再生のための昇温制御を行わない運転の積算時間で判定する処理のフローチャートである。

ステップ2007-I01でDPF再生のための昇温制御を行わない運転時間 IL を積算し、ステップ2008-I01で積算値 ΣIL と積算時間の上限值 $(IL)_c$ との大小を比較する。 $\Sigma IL \leq (IL)_c$ の場合には、積算を継続し、 $\Sigma IL > (IL)_c$ の場合には、ステップ2008-I02で積算を解除し、ステップ2009に進む。

図17はDPF再生のための昇温制御を行わない運転時の圧力センサ信号で判定する処理のフローチャートである。

ステップ2007-P01でDPF前後の圧力差 ΔP_0 を積算し、ステップ2

008-P01で積算値 $\Sigma \Delta P0$ と規定値 $P0(c)$ を比較する。 $\Sigma \Delta P0$ が規定値 $P0(c)$ 未満の場合には、積算を継続し、 $\Sigma \Delta P0$ が規定値 $P0(c)$ 以上の場合には、ステップ2008-P02で積算を解除し、ステップ2009に進む。

産業上の利用の可能性

この発明による排気ガス浄化装置は、自動車等の車両用のディーゼルエンジンに適用でき、排気ガス中の窒素酸化物を NO_x 吸着還元型触媒により還元浄化することができ、排気ガス中の粒子状物質をディーゼルパーティキュレートフィルタにより捕集し、堆積したPMを燃焼浄化することができる。このときに粒子状物質が不完全燃焼して生成した一酸化炭素を酸化触媒、HC吸着燃焼触媒のいずれかで酸化浄化することができ、大気汚染を防止できる。

請 求 の 範 囲

1. ディーゼルエンジンの排気ガスを排出する排気流路に、排気ガスの流れの上流側から、排気ガス中の NO_x を吸着、還元する NO_x 吸着還元型触媒と、排気ガス中の粒子状物質を捕集するディーゼルパティキュレートフィルタとが順に配置されていることを特徴とするディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置。

2. 特許請求の範囲第1項に記載のディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置において、排気ガスの流れで見て前記ディーゼルパティキュレートフィルタより下流側に酸化触媒が配置されていることを特徴とするディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置。

3. 特許請求の範囲第2項に記載のディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置において、前記酸化触媒が排気ガス中の NO_x を吸着し、燃焼浄化する炭化水素吸着燃焼型触媒であることを特徴とするディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置。

4. 特許請求の範囲第1項から第3項の何れか一項に記載のディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置において、前記 NO_x 吸着還元型触媒より排気ガス流路上流側に、排気ガスを加熱する加熱手段を有することを特徴とするディーゼルエンジン排気ガス浄化装置。

5. 特許請求の範囲第1項から第4項の何れか一項に記載のディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置において、前記ディーゼルパティキュレートフィルタを加熱する加熱手段を有することを特徴とするディーゼルエンジン排気ガス浄化装置。

6. 特許請求の範囲第1項から第5項の何れか一項に記載のディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置において、前記 NO_x 吸着還元型触媒に流入する排気ガスの温度、空燃比、酸素濃度、リーン運転を行っている時間等、ディーゼルエンジンの運転状態を示す物理量の計測値より前記 NO_x 吸着還元型触媒に蓄積されてい

る NO_x 量を推定する NO_x 量推定手段と、前記 NO_x 量推定手段によって推定された蓄積 NO_x 量が所定値になれば、前記 NO_x 吸着還元型触媒に流入する排気ガスの温度を NO_x 還元浄化に必要な温度に高め、蓄積された NO_x を還元するために必要な還元剤である燃料を排気ガス中に供給する制御を行う制御手段とを有することを特徴とするディーゼルエンジン排気ガス浄化装置。

7. 特許請求の範囲第6項に記載のディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置において、ディーゼルエンジンに供給する燃料量を増量することにより、 NO_x を還元するために必要な還元剤である燃料を排気ガス中に供給することを特徴とするディーゼルエンジン排気ガス浄化装置。

8. 特許請求の範囲第6項に記載のディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置において、ディーゼルエンジンの膨張行程あるいは排気行程においてエンジン燃焼室に燃料を噴射する燃料2次噴射により、 NO_x を還元するために必要な還元剤である燃料を排気ガス中に供給することを特徴とするディーゼルエンジン排気ガス浄化装置。

9. 特許請求の範囲第1項から第8項の何れか一項に記載のディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置において、前記ディーゼルパーティキュレートフィルタへ流入する排気ガス温度を計測する排気ガス温度計測手段と、前記排気ガス温度計測装置によって計測された排気ガス温度が予め決められた温度より低いことを判断する排気ガス温度判定手段と、前記ディーゼルパーティキュレートフィルタに捕捉されるパーティキュレート量を推定するパーティキュレート捕捉量推定手段と、排気ガスを加熱する加熱手段とを備え、前記パーティキュレート捕捉量推定手段によって推定されたパーティキュレート量の推定値が予め決められた所定の捕捉量に達し、前記排気ガス温度判定手段によって排気ガス温度が予め決められた温度よりも低い温度と判断された時には、前記加熱手段により排気ガスを予め定められた温度に加熱する制御を行い、前記ディーゼルパーティキュレートフィルタに捕捉されたパーティキュレートを燃焼除去することを特徴とするディーゼルエンジンの排気ガ

ス浄化装置。

10. 特許請求の範囲第1項から第9項の何れか一項に記載のディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置において、 NO_x 吸着還元型触媒は、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、ストロンチウム、カルシウムから選ばれる少なくとも一種と、セリウム等の希土類から選ばれる少なくとも一種と、白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属から選ばれる少なくとも一種と、チタン、シリコンより選ばれる少なくとも一種の元素を含み、金属、金属酸化物もしくは複合酸化物からなる組成物、もしくは該組成物を多孔質耐熱性金属酸化物に担持してなる組成物であることを特徴とするディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置。

11. ディーゼルエンジンの排気ガスを排出する排気流路に、排気ガスの流れの上流側から、排気ガス中の NO_x を吸着、還元する NO_x 吸着還元型触媒と、排気ガス中の粒子状物質を捕集するディーゼルパティキュレートフィルタとを順に配置し、前記 NO_x 吸着還元型触媒によって排気ガス中の NO_x の還元浄化を行い、前記ディーゼルパティキュレートフィルタによって排気ガス中のディーゼルパティキュレートを捕捉除去することを特徴とするディーゼルエンジンの排気ガス浄化方法。

図 1

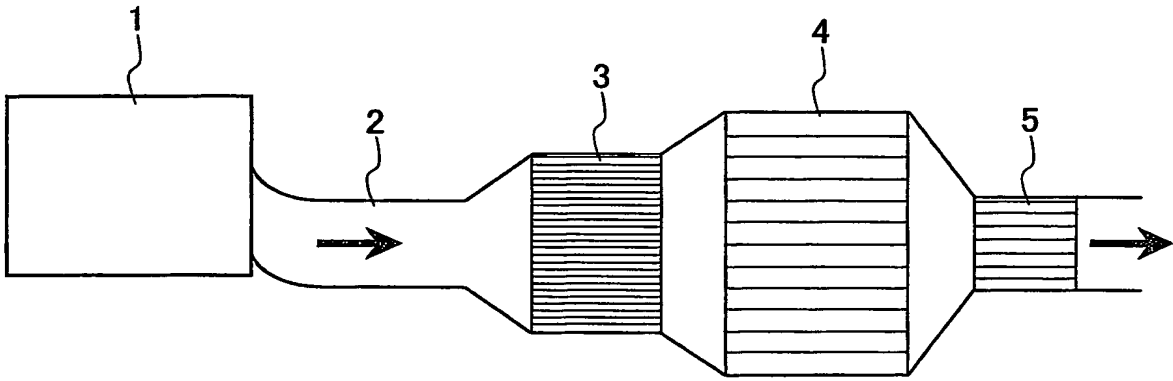


図 2

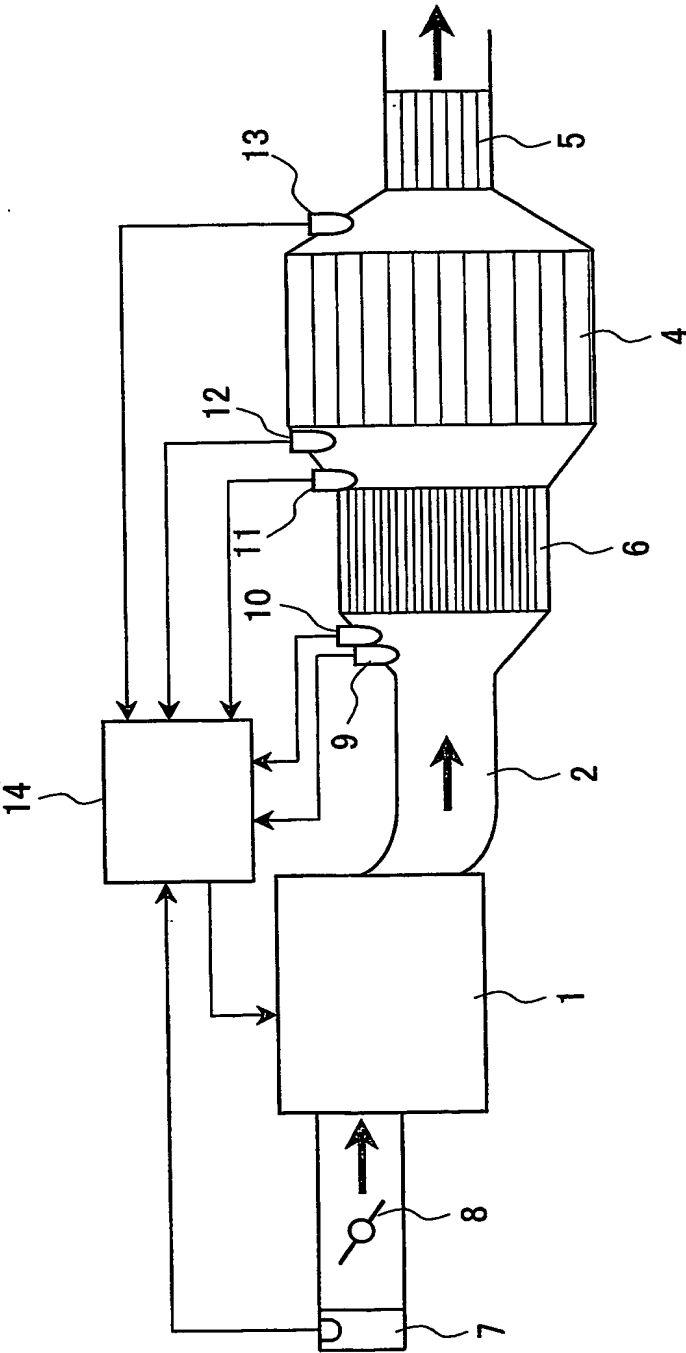


図 3

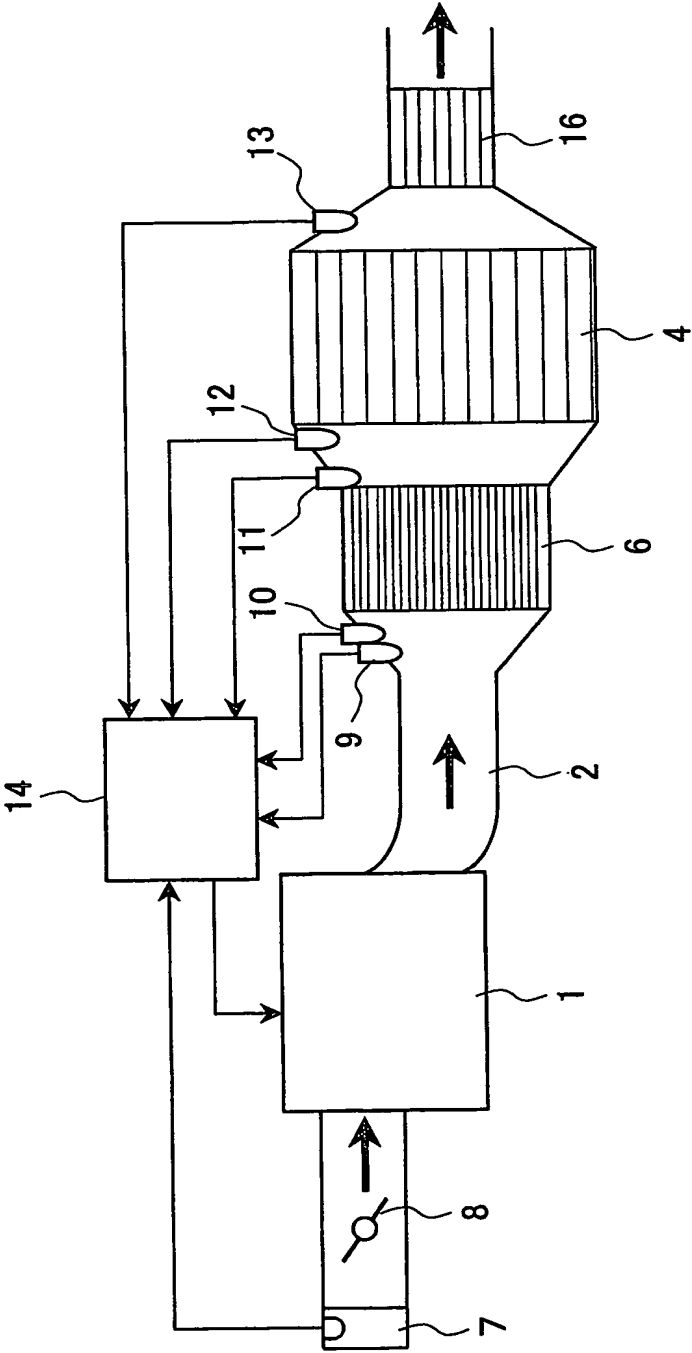


図 4

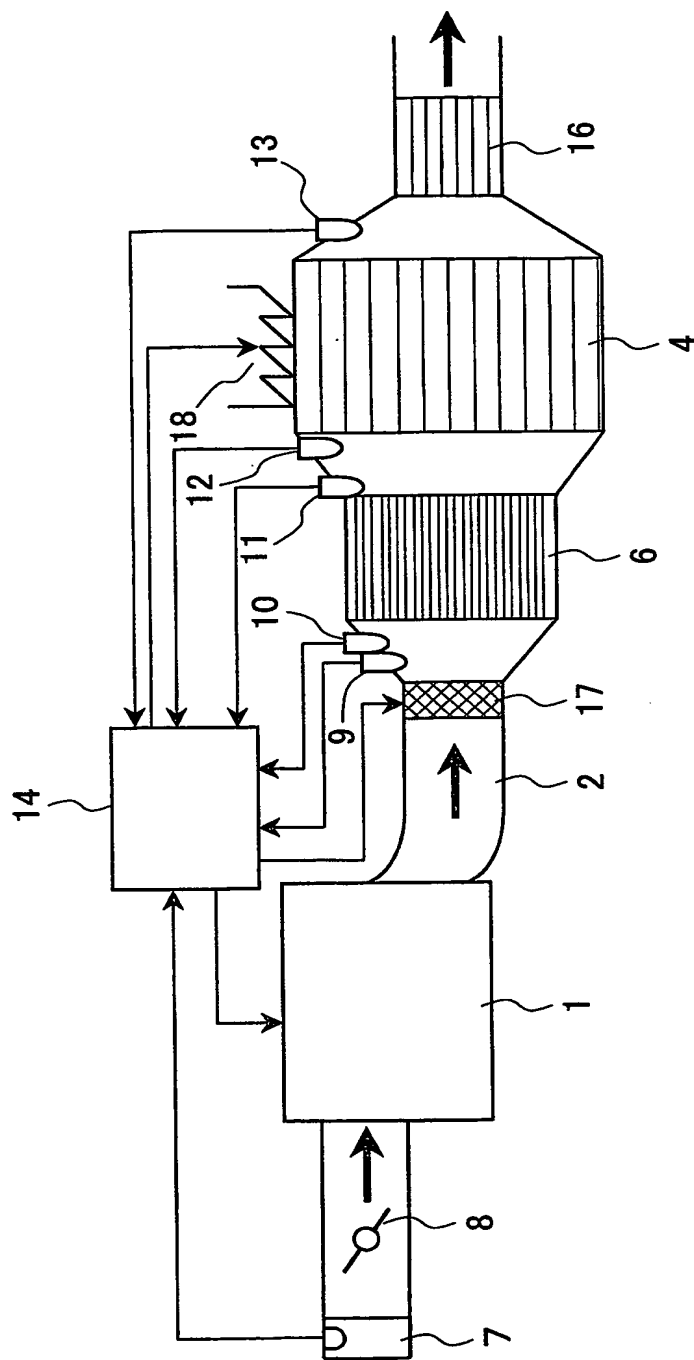


図 5

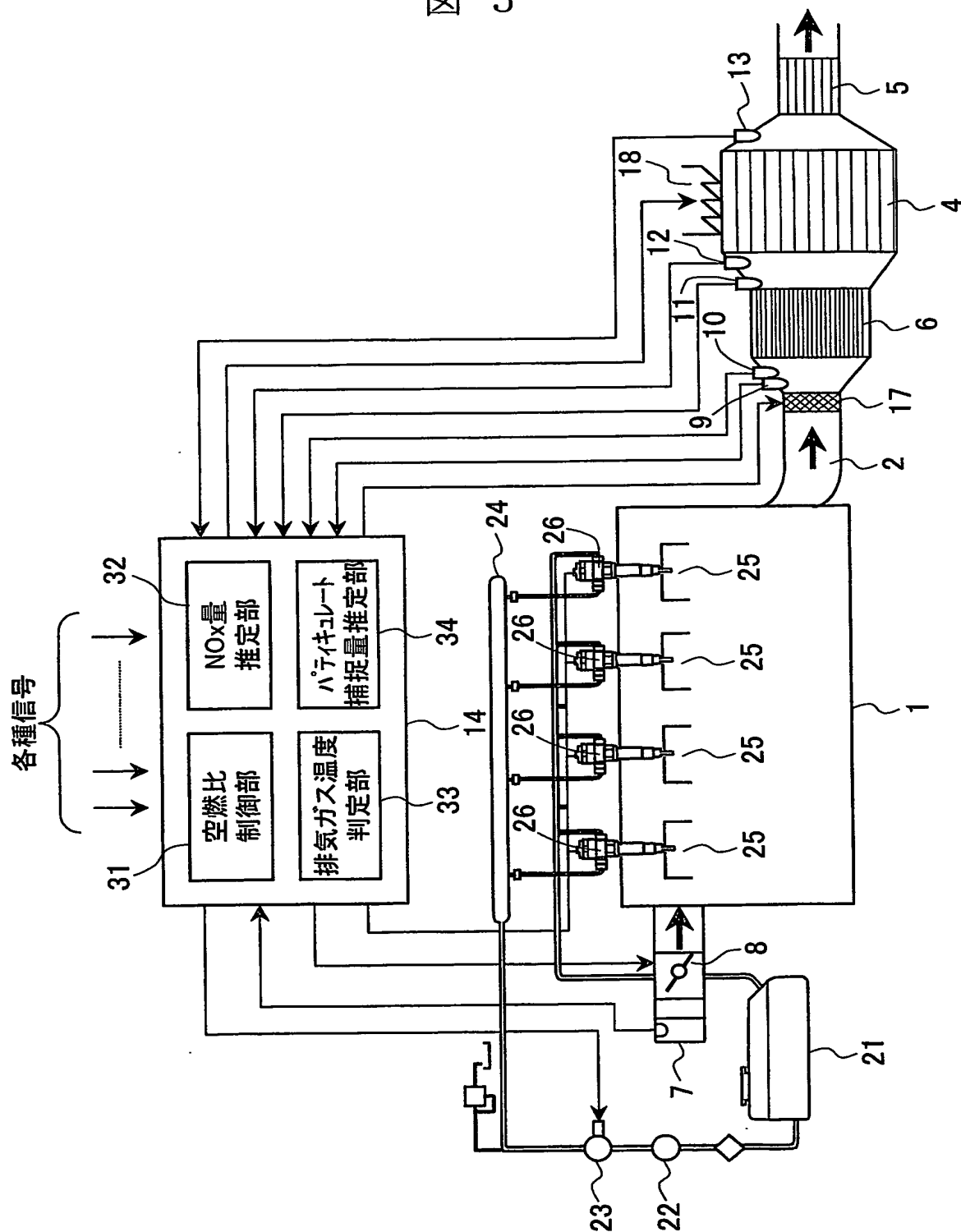


図 6

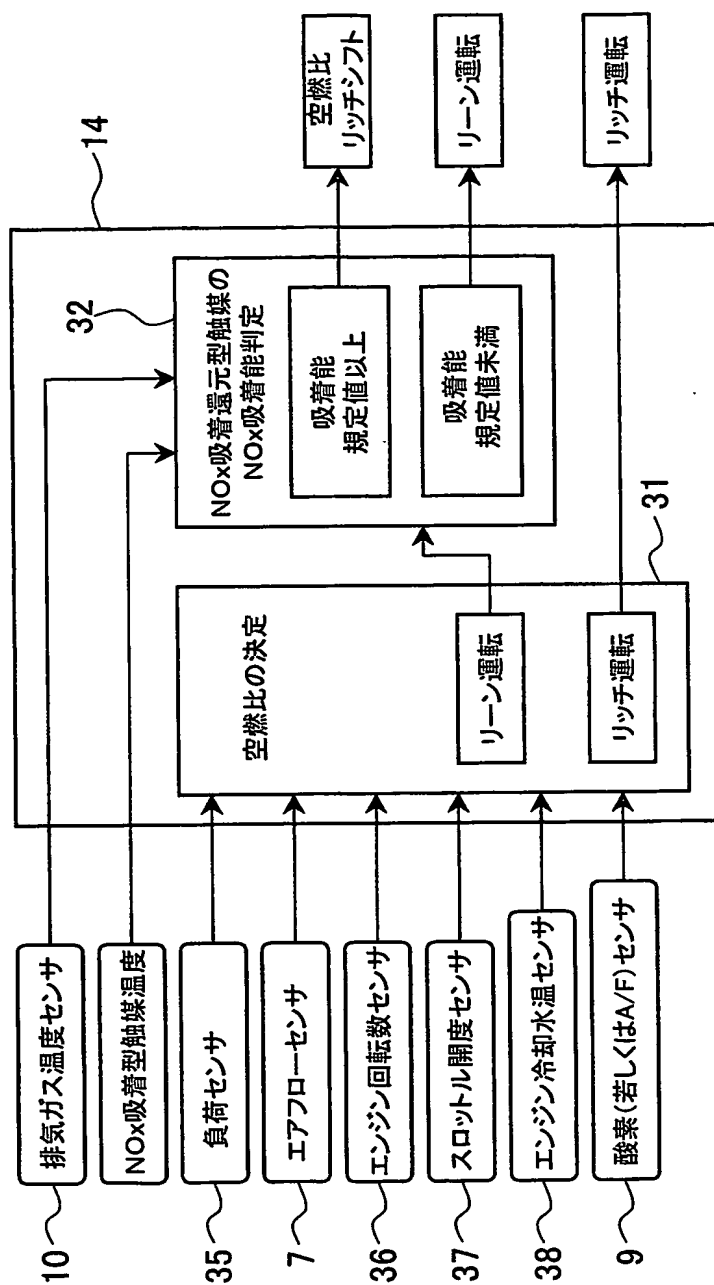


図 7

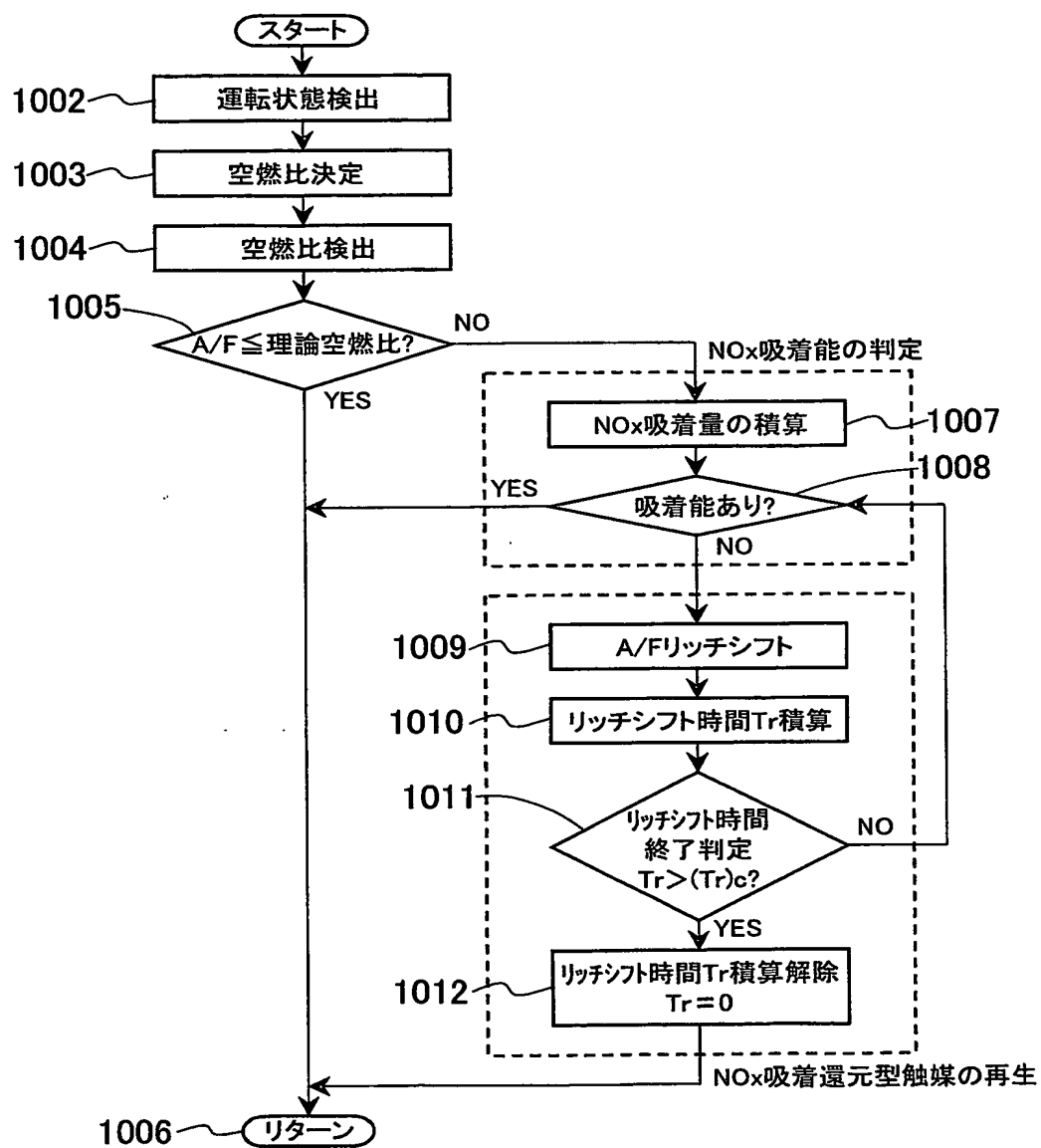


図 8

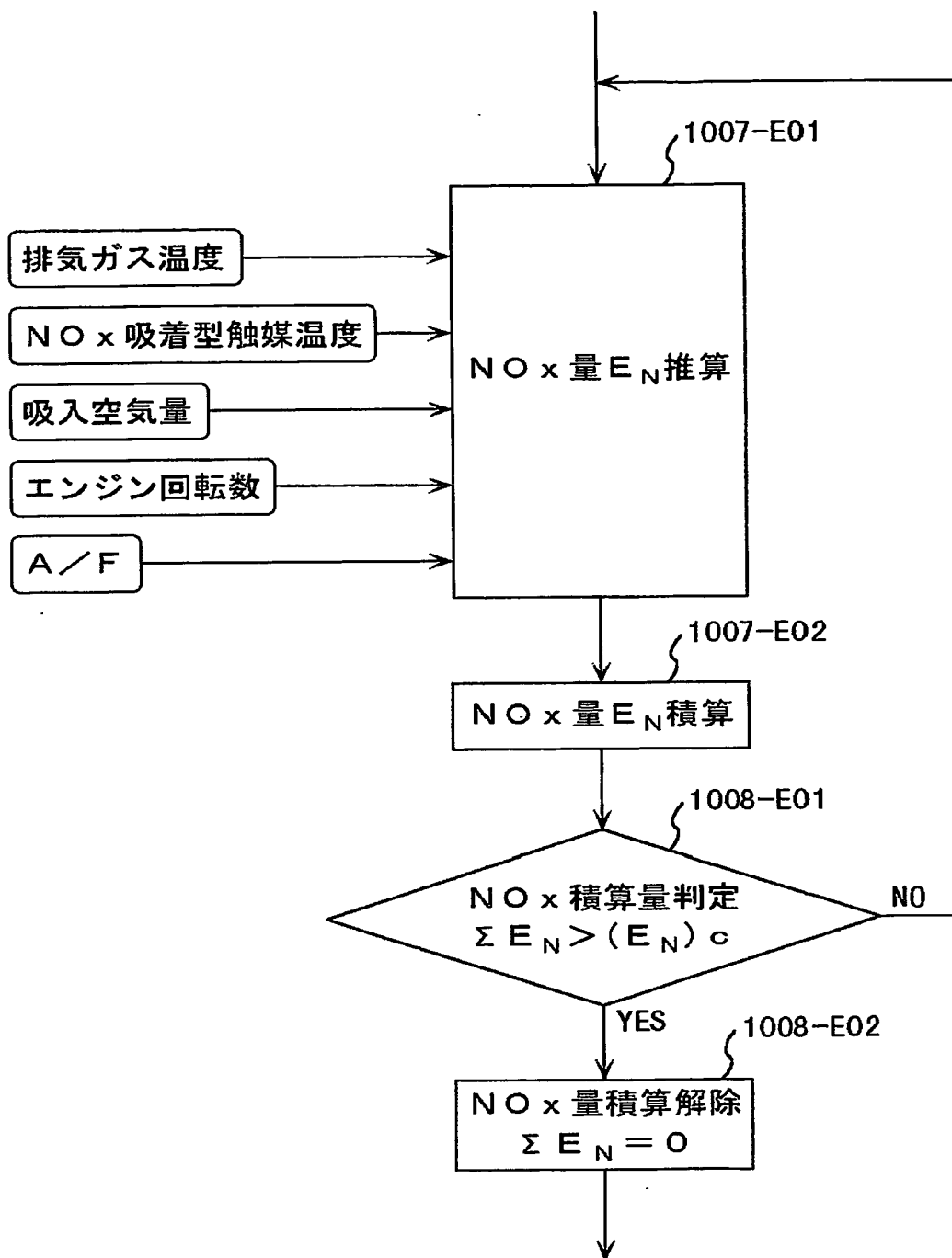


図 9

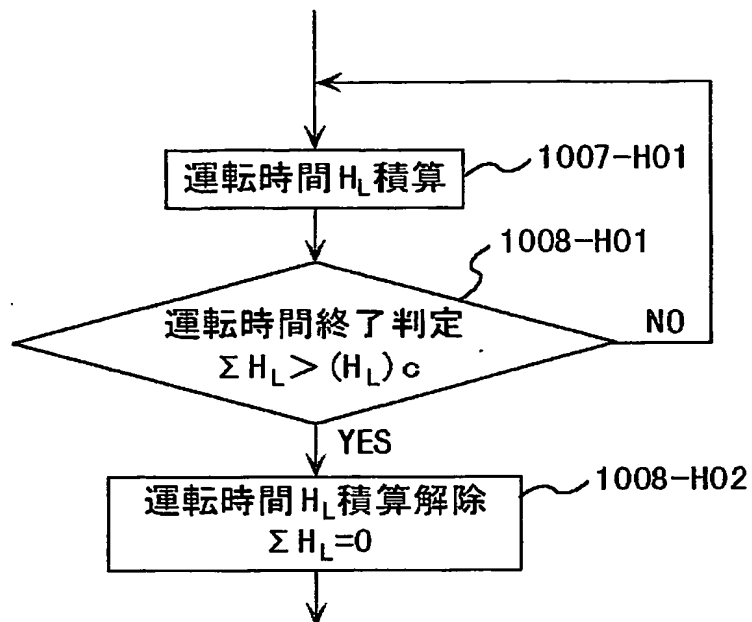


図 10

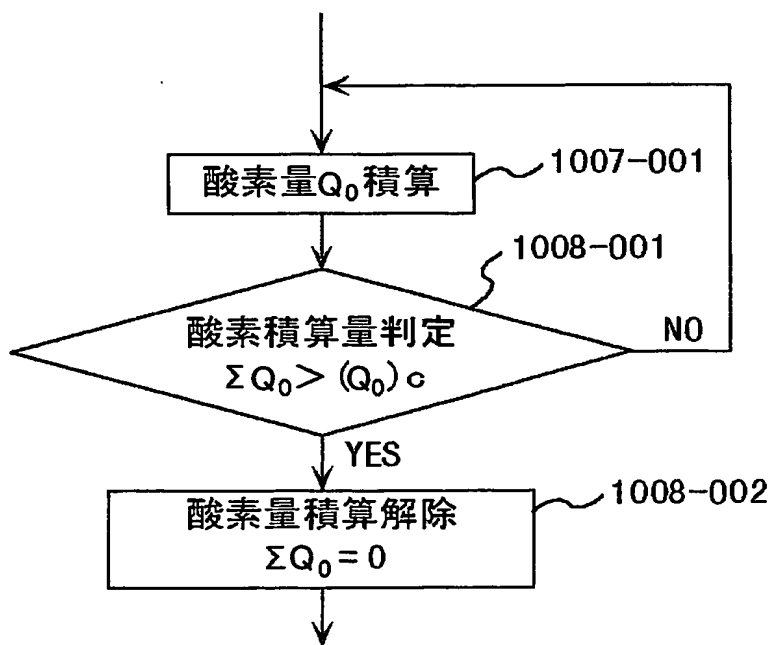


図 11

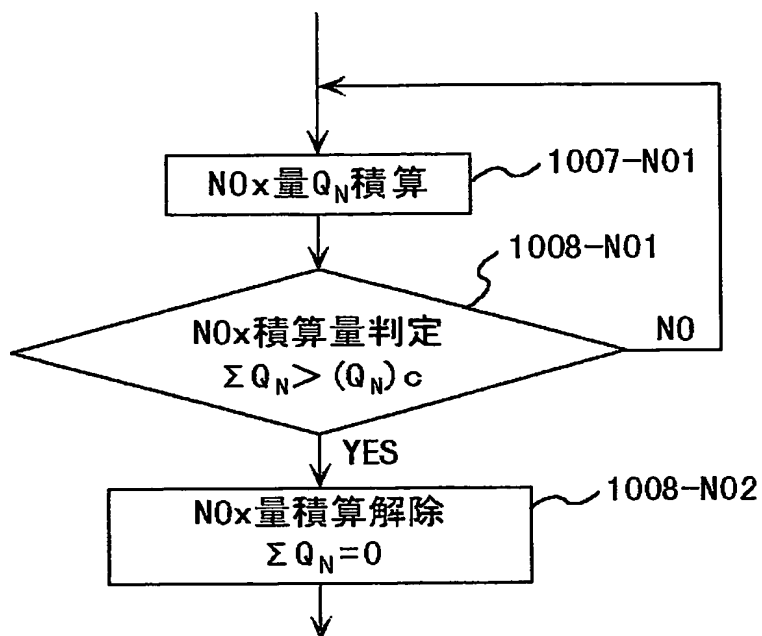


図 12

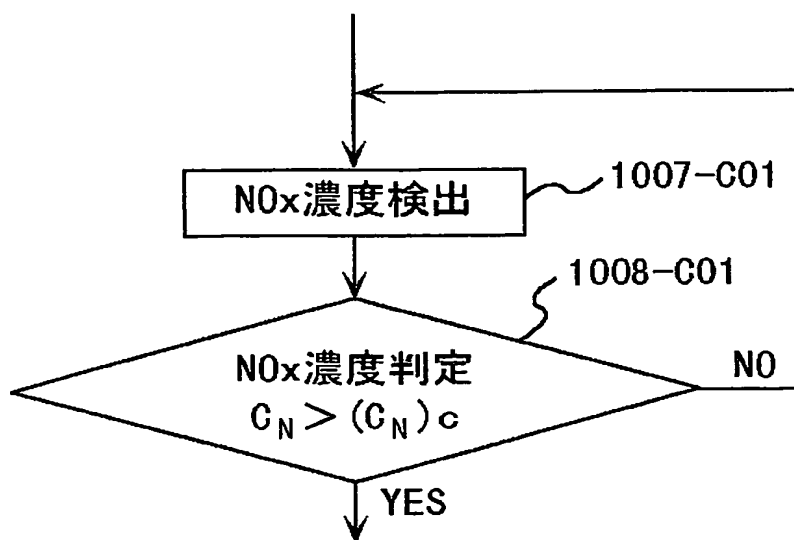


図 13

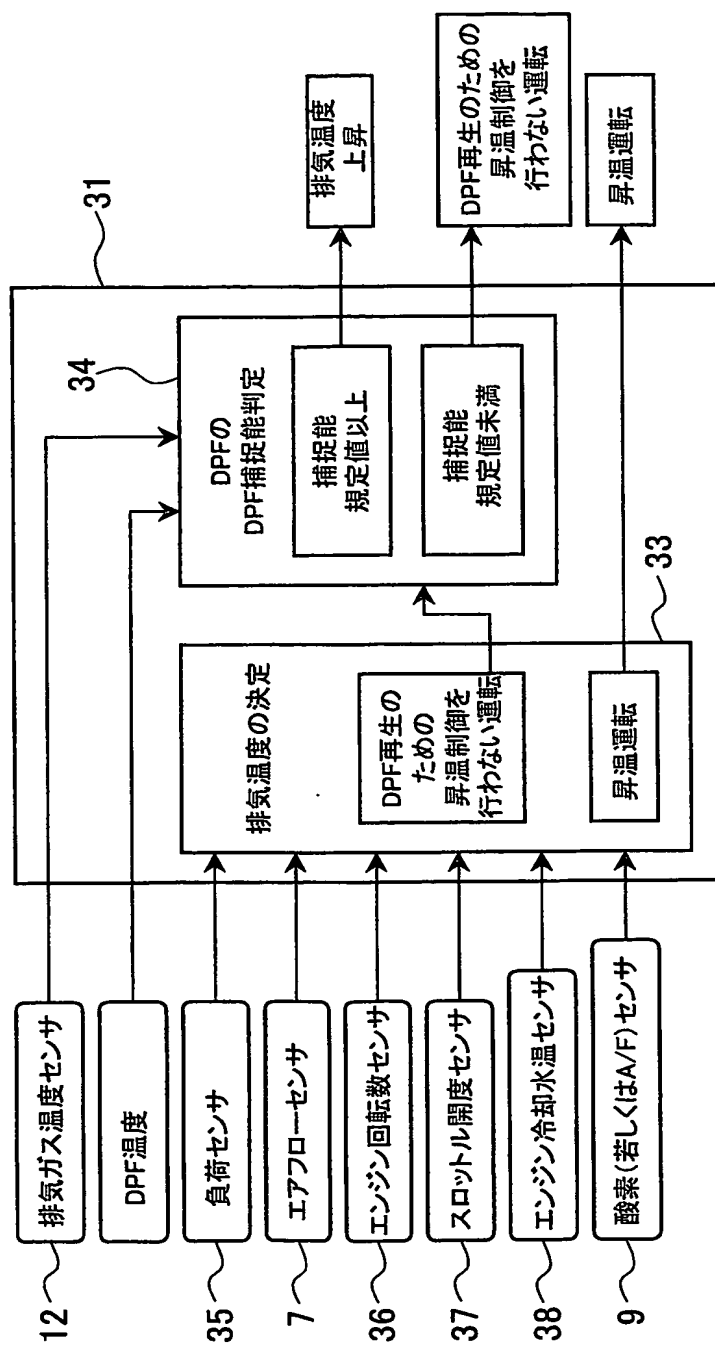


図 14

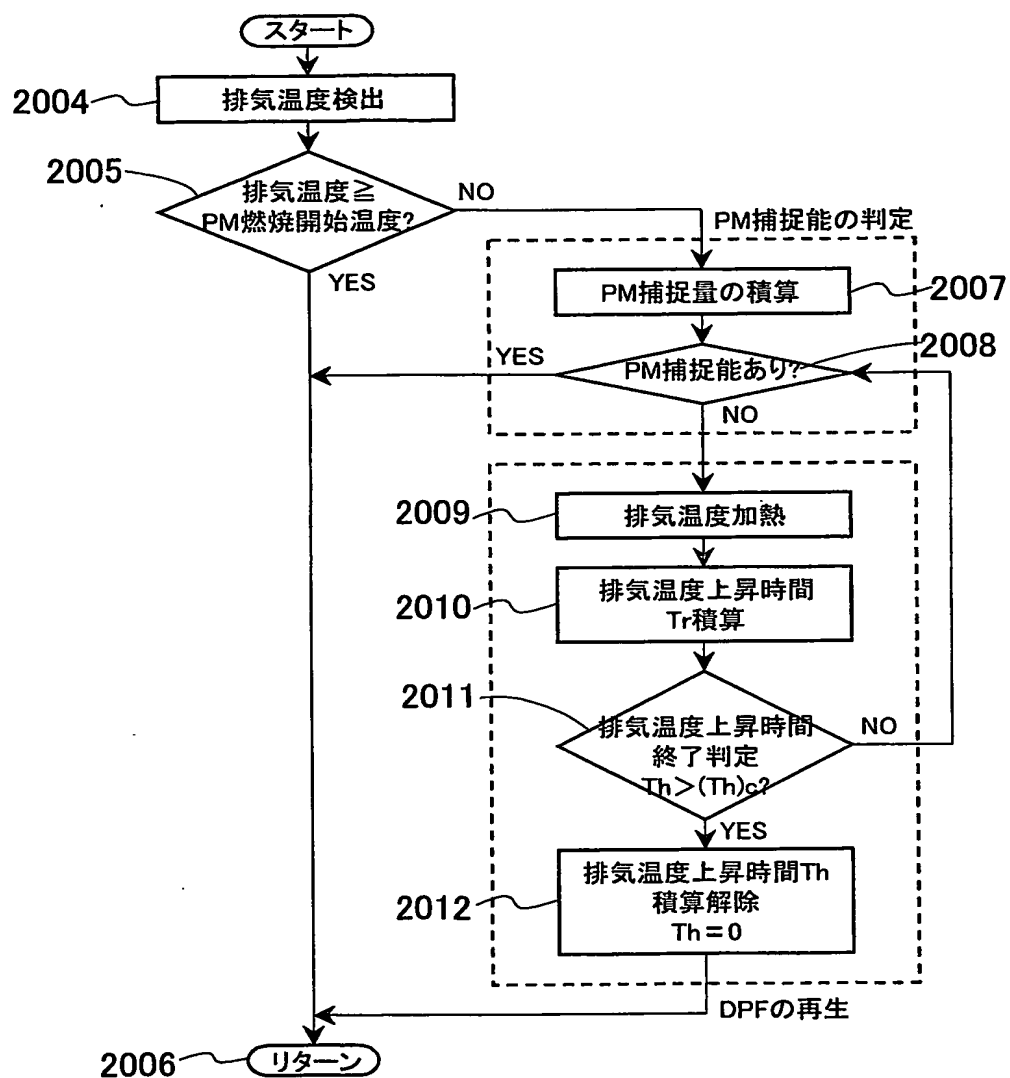


図 15

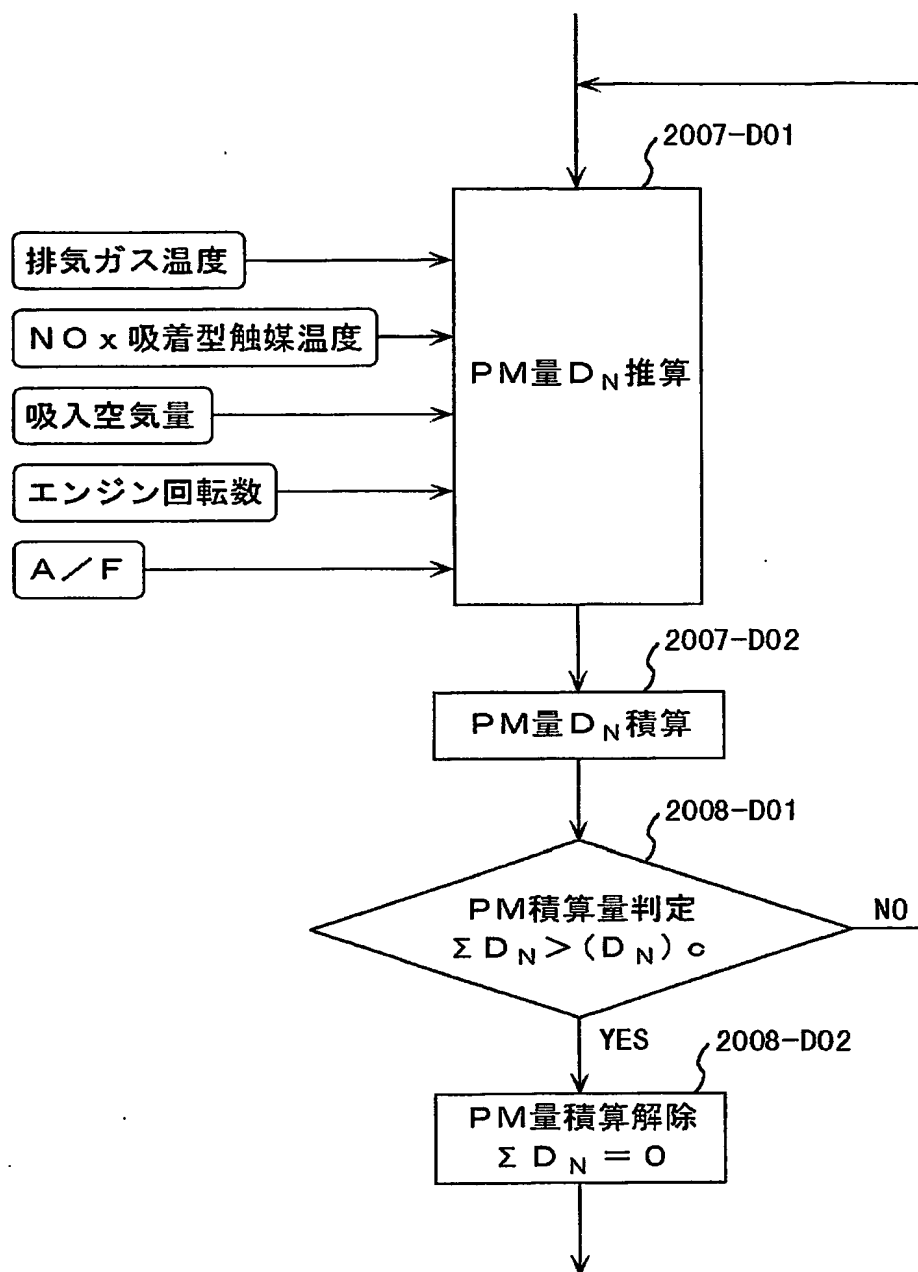


図 16

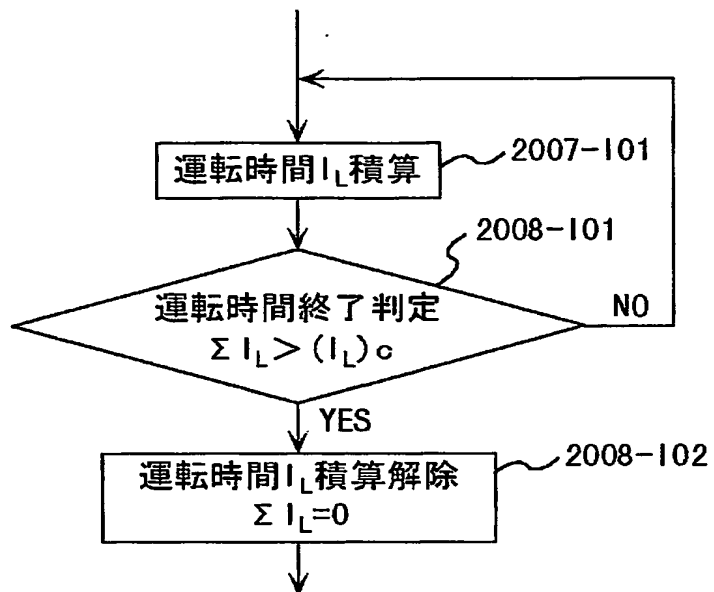
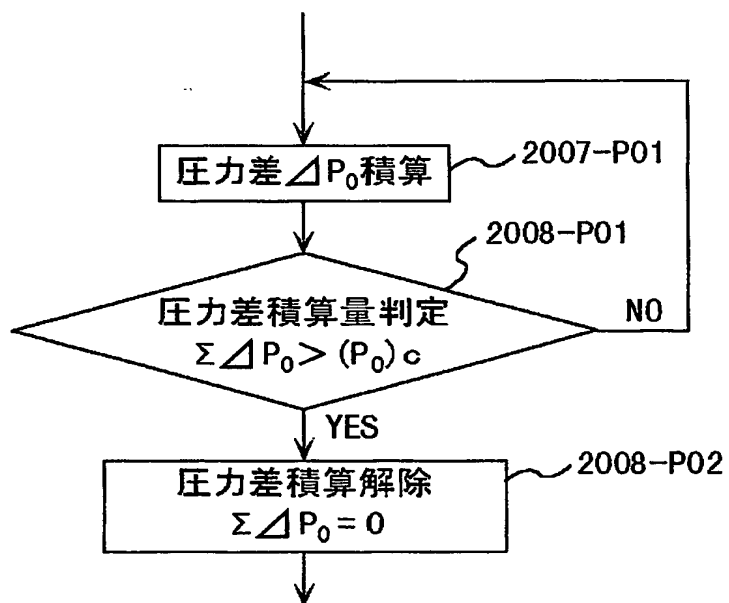


図 17



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10751

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ F01N3/08, F01N3/02, F01N3/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ F01N3/08, F01N3/02, F01N3/24, F01N3/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-129950 A (Toyota Motor Corp.), 09 May, 2002 (09.05.02), Fig. 1 (Family: none)	1, 11 2-10
Y	JP 3-74561 A (Mazda Motor Corp.), 29 March, 1991 (29.03.91), Full text; Fig. 1 (Family: none)	2-5, 9
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 400702/1990 (Laid-open No. 87332/1992) (Mitsubishi Motors Corp.), 29 July, 1992 (29.07.92), Full text; all drawings (Family: none)	2-5, 9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
02 December, 2003 (02.12.03)

Date of mailing of the international search report
16 December, 2003 (16.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10751

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-50033 A (Hitachi, Ltd.), 23 February, 2001 (23.02.01), Column 2, lines 5 to 15; Par. No. [0070] (Family: none)	6-8, 10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ F01N 3/08, F01N 3/02, F01N 3/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ F01N 3/08, F01N 3/02, F01N 3/24, F01N 3/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語).

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2002-129950 A (トヨタ自動車株式会社), 2 002.05.09, 図1 (ファミリーなし)	1, 11 2-10
Y	JP 3-74561 A (マツダ株式会社), 1991.03. 29, 全文, 第1図 (ファミリーなし)	2-5, 9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.12.03

国際調査報告の発送日

16.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

亀田 貴志

3T

9719

電話番号 03-3581-1101 内線 3355

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	日本国実用新案登録出願 2-400702 号 (日本国実用新案登録 出願公開 4-87332 号) の願書に添付した明細書及び図面の内 容を撮影したマイクロフィルム (三菱自動車工業株式会社) , 19 92. 07. 29, 全文, 全図 (ファミリーなし)	2-5, 9
Y	J P 2001-50033 A (株式会社日立製作所) , 200 1. 02. 23, 第 2 欄, 第 5-15 行, 段落 0070 (ファミリ ーなし)	6-8, 10